

Таким образом, в результате предлагаемого подхода комплексной утилизации промышленных отходов различных производств на основе межотраслевого рециклинга может быть повышена степень использования техногенного сырья и снижено воздействие на природные водные объекты высокотоксичных органических веществ.

### *Библиографический список*

1. Извлечение фенола из сточных вод сорбентами на основе древесных отходов / И. Н. Липунов, А. Ф. Никифоров, И. Г. Первова, Н. О. Толмачева // Водное хозяйство России. – 2018. – № 6. – С. 101–111.

2. Жмур Н. С. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний. М. : АКВАРОС, 2001. – 52 с.

УДК 547.556.9

Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, П. А. Маслаков  
(Т. I . Maslakova, I. G. Pervova, P. A. Maslakov)  
УГЛТУ, Екатеринбург  
(USFEU, Yekaterinburg)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТРИЦ-НОСИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНДИКАТОРНЫХ ТЕСТ-СРЕДСТВ (STUDY OF CARRIER MATRICES INFLUENCE ON THE CHARACTERISTICS OF ANALITICAL TEST-SYSTEMS)**

*Представлено сравнительное исследование характеристик твердофазных индикаторных систем, созданных на основе различных по природе матриц-носителей (силикагели, ткани, техническая целлюлоза из растительного недревесного сырья) и применимых для предварительной оценки наличия и содержания ионов тяжелых металлов в водных средах.*

*A comparative study of the characteristics of solid-phase indicator systems created on the basis of different carrier matrices (silica gels, fabrics, technical cellulose from non-wood plant raw materials) and used for preliminary assessment of the presence and content of metal ions in aqueous media is presented.*

Арсенал высокочувствительных современных физических и физико-химических методов (хроматография, масс-спектрометрия и др.), используемый в настоящее время для аналитического контроля за содержанием токсичных металлов в объектах охраны окружающей среды, пополнился тест-средствами, позволяющими проводить измерения оперативно, в режиме online, без длительной пробоподготовки и без привлечения высоко-

квалифицированных специалистов. Тест-средства представляют ансамбль из хромогенного реагента, твердофазного носителя (матрицы) и способа их взаимодействия с определяемым компонентом [1]. Применение аналитических тест-систем на начальном этапе оценки качества объектов окружающей среды позволяет рационализировать процесс проведения химического контроля, получить ценную первичную информацию и свести к минимуму затраты на получение массива аналитической информации (а в ряде случаев – и ограничиться полученной информацией) [2].

В качестве носителей в данном исследовании нами использовались силикагели (ДИАСОРБ-100-ТА с триметиламмониевыми группировками и поверхностно-модифицированный  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом ДИАСОРБ-250-Амин), тонкослойные целлюлозосодержащие тканевые (лен, хлопок) матрицы и отливки из технической целлюлозы (из шелухи риса, солома и шелухи овса). Целью исследования являлось установление закономерностей влияния матрицы на получение стабильного визуального эффекта при разработке твердофазных реагентных индикаторных систем (ТРИС) на основе иммобилизации реагента – 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формаза и комплексных соединений металлов.

Установлено, что исследуемый реагент хорошо удерживается при иммобилизации именно на поверхности силикагелей (изотермы сорбции имеют S-образный вид) в результате действия механизма ионного обмена за счет электростатических взаимодействий в системе «матрица – этанольный раствор формаза». Состав и строение полученных твердофазных гибридных материалов были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, с привлечением квантово-химических расчетов функционала плотности (B3LYP) с базисом 6-31G\*\* системы «сорбент-сорбат». Максимальное количество ( $a_{\text{макс.}}$ ) закрепленных формазановых группировок составляет 0,077 мкмоль/г, что позволило разработать на основе ДИАСОРБА-100-ТА индикаторную тест-систему для селективного извлечения и определения ионов Cd(II) (рН 5,5±0,3) или Zn(II) (рН 5,0-6,0) в присутствии эквивалентных количеств ионов Ni(II), Co(II), Pb(II). Селективные свойства 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формаза, иммобилизованного на поверхности силикагеля ДИАСОРБ-Амин, проявляются по отношению только к ионам Cu(II) при извлечении из водных растворов с концентрацией 50 мг/дм<sup>3</sup> при совместном присутствии ионов Ni(II) в статических условиях.

Сорбция заранее сформированных в растворе формазанатов металлов на поверхность силикагелей типа ДИАСОРБ позволяет не только практически на 100 % извлечь токсичные металлы, но и за счет изменения окраски матрицы-носителя проводить визуальный скрининг монокомпонентных по металлам водных проб. Отмечено, что при величине рН = 5.0 ± 0.5 максимальная степень извлечения силикагелем ДИАСОРБ-100-ТА металлов в виде комплексных соединений – формазанатов составляет 98–99 %, что

превышает почти в два-три раза данный показатель в случае взаимодействия ионов металлов с предварительно модифицированным исследуемым реагентом силикагелем (33–47 %). Установлено, что формазанаты Ni(II), Cu(II), Co(II) извлекаются на 98–99% в течение 3–5 минут, а максимум сорбции формазанатов Zn(II), Cd(II), Pb(II) достигается лишь через 25 минут, что позволяет применить методику отдельной сорбции определенных металлов из смеси.

На основе ДИАСОРБ-250-Амин и 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазаната Cu(II) изучена одноцветная шкала для ТРИС, позволяющая визуально определять содержание ионов меди(II) в водных объектах в диапазоне 0,8–4,0 мкг/см<sup>3</sup> с пределом обнаружения – 0,4 мкг/см<sup>3</sup>. Данный метод позволяет одновременно опробовать несколько вариантов «проявки» предварительно сорбируемых на матрице ионов металлов, что расширяет круг используемых формазанов и облегчает задачу исследователя в поиске уникального ансамбля – сочетания матрицы, иона металла и высокочувствительного реагента

Целлюлозосодержащие матрицы из шелухи риса (ОШР) имеют высокие сорбционные характеристики, но низкие прочностные свойства, так как состоят из коротких волокон. Введение в состав композиции в качестве армирующего материала соломы овса позволяет повысить прочность получаемых бумажных отливок. В результате проведенных исследований выявлено, что целлюлозосодержащие матрицы-носители (лен, хлопок, техническая целлюлоза, полученная из шелухи риса и композиции из шелухи риса и соломы овса (1:1) в виде бумажных отливок) в отличие от силикагелей не удерживают или слабо удерживают на поверхности водорастворимый реагент и его комплексные соединения с ионами металлов. Однако большое количество аморфных областей, высокое содержание карбоксильных групп (89,8 %) и высокая гидрофильность целлюлозосодержащих матриц [3] способствует легкому проникновению сорбируемых ионов Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) на их поверхности. Прочное «удерживание» ионов металлов на тканевых дисках и бумажных отливках за счет предварительного концентрирования повышает эффективность взаимодействия с реагентом в результате последующей обработки раствором формазана. Изменение окраски матрицы-носителя и ее интенсивность создают возможность для получения шкалы для тест-определения концентрации в воде токсичных металлов.

Так, тканевые диски из натурального льна с сорбированными ионами меди(II) после реакции с раствором выбранного формазана приобретают синий цвет ( $\lambda_{\text{макс.}} = 640 \text{ нм}$ ), причем нарастание интенсивности окраски дисков наблюдается пропорционально увеличению содержания ионов Cu(II). Поскольку линейность графика соблюдается в концентрационном интервале Cu(II) 0,05–0,8 мкг/см<sup>3</sup>, данный факт был использован при разработке твердофазной реагентной индикаторной системы для оценки

количества меди в водных растворах. Определению содержания Cu(II) не мешают 5-кратные количества Pb(II) и Zn(II). Матрицы, имеющие разные прочностные характеристики, можно накладывать друг на друга в проточной ячейке, выполняя одновременную сорбцию различных элементов, при этом на каждом диске носителя можно сконцентрировать 2-3 элемента с последующим определением каждого из них реакцией «проявки» с подходящим органическим реагентом.

Поскольку метрологические характеристики методики и результат визуального тест-определения напрямую связаны с корректностью разработанной цветовой шкалы, все полученные индикаторные системы прошли апробацию на реальных объектах: дождевые воды, снежный покров и смывы с листьев деревьев, расположенных вдоль городских магистралей. Хотя по уровню погрешности визуальные методы анализа относят к полуколичественным методам определения, результаты показали удовлетворительное совпадение данных визуального определения с данными метода инверсионной вольтамперометрии и метода «введено-найдено».

Таким образом, при разработке тест-систем кроме реагента и способа взаимодействия с определяемым компонентом необходимо внимательно отнестись и к выбору матрицы, состав и строение которой может позволить усилить или уменьшить интенсивность визуального сигнала, а следовательно, повысит чувствительность средства измерений, улучшит метрологические характеристики ТРИС и расширит диапазон измеряемых концентраций определяемых металлов.

### *Библиографический список*

1. Твердофазные реактивные индикаторные системы с формазановыми группировками в экоанализе / Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, Т. А. Мельник, И. Н. Липунов, П. А. Маслаков. – Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2016. – 117 с.
2. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей / С. Б. Саввин, В. В. Кузнецов, С. В. Шереметьев, А. В. Михайлова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008. – Т. 52. – № 2. – С. 7–16.
2. Исследование особенностей иммобилизации гетарилформазапов на целлюлозосодержащие матрицы / Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, П. А. Маслаков, Е. И. Симонова, А. В. Вураско // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т.16. – № 6. – С. 847–857.